

## 論文審査の結果の要旨

氏名：小 出 優一郎

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：立体異性ポリ乳酸混合物のモルフォロジーに及ぼすキャスト溶媒の影響に関する研究

審査委員：（主査） 教授 清水 繁

（副査） 教授 澤口 孝志

元教授 栗田 公夫

上席研究員 室賀 嘉夫

循環型社会への移行に伴い、高分子材料の石油由来原料への依存を低減するための新規材料の開発が行われている。近年、植物由来の原料から生成されるバイオマスプラスチックに期待がもたれている。バイオマスプラスチックは、廃棄時すなわち、焼却時ないしは微生物による分解により生じる CO<sub>2</sub>が、植物の光合成を経て循環するカーボンニュートラルなプラスチックとなることから循環型材料として有望とされている。しかしながら、現状の多くのバイオマスプラスチックは、石油由来の汎用プラスチックに比べ耐熱性や力学強度などの物性が劣るため、そのままの状態では石油由来の汎用プラスチックの代替としての利用が困難であるのも事実である。本研究では、バイオマスプラスチックの一つであるポリ乳酸に着目し、汎用プラスチックの代替可能な物性を発現させるための改質技術に関する知見や示唆を得ようとするものである。

ポリ乳酸には、立体異性であるポリ-L-乳酸(PLLA)及びポリ-D-乳酸(PDLA)が存在し、これらが混合されるとステレオコンプレックス(SC)結晶を生成することが知られている。SC結晶を含むフィルムは、融点の上昇、破壊強度や伸度の増大など物性値が向上するのでさらなる高性能化が期待でき、既に、その透明フィルムは工業的に製造され市販されている。しかしながら、SC結晶を含むフィルム形成に関して、混合時の分子量や光学純度などについての基礎的な先行研究はあるものの、作製方法やモルフォロジーなどの詳細な研究例は少なく不明な点も多い。

フィルムの作製方法には、熔融法とキャスト法があるが、熔融法では耐熱化のために熱処理などの結晶化処理を行うと、一般に白濁化してしまうことが知られている。本研究ではフィルム作製方法として、条件制御が比較的容易なキャスト法を用い、キャスト時の溶媒の種類によるSC結晶の生成の違いや生成したSC結晶の会合体がつくるモルフォロジーに与える影響を検討している。

以下、論文の章立てに沿って審査内容を報告する。本論文は、第1章から第7章で構成されている。

**第1章「序論」**では、本研究の背景および目的、本論文の構成について述べている。

**第2章「ポリ乳酸の合成とキャラクターゼーション」**では、本研究に用いる試料の合成について述べている。立体異性ポリ乳酸を混合することで生成するSC結晶は、混合するポリ乳酸の分子量が  $1.0 \times 10^3$  から  $7.0 \times 10^4$  以内、かつ光学純度が 95%以上である必要がある。本研究では、L-ラクチドおよびD-ラクチドの開環重合反応を用いてそれぞれ PLLA および PDLA を合成している。得られたポリ乳酸は、粘度平均分子量が PLLA および PDLA とともに  $3.4 \times 10^4$ 、光学純度はいずれも 98%以上であることが確認されている。

**第3章「溶液中における立体異性ポリ乳酸混合物(mix-PLA)のステレオコンプレックス化」**では、第2章で得られたポリ乳酸を用い、溶液中における PLLA および PDLA 鎖の会合体形成について検討を行っている。キャスト溶媒としてアセトニトリル(ACN)、テトラヒドロフラン(THF)およびクロロホルム(CHL)の3種類を用い、PLLAとPDLAを等重量で混合した場合についてX線小角散乱(SAXS)測定からnmスケールでの会合体の形成に関する時間依存性、曇点測定からμmスケールでの会合体の形成の時間依存性を調べている。その結果、nmスケールではACNの場合、混合後約2時間から会合体の形成が観測されている。また、μmスケールでは、ACNでは3時間後、THFでは30時間後に会合体の形成が確認されるが、CHLの場合では2週間後でも会合体の形成が見られないという時間依存性を示した。このことから、PLLAとPDLA鎖からなる会合体は、溶媒の種類によって、混合後速やかに生成・形成する場合と、生成速度が遅

く、高分子濃度が高くなると生成・形成が促進されないという2種類があると結論づけている。

第4章「mix-PLA フィルムのモルフォロジー形成における溶媒効果-I. ポリ-D-乳酸(PDLA)とポリ-L-乳酸(PLLA)の等量混合物について」では、第3章の結果に基づき、キャスト溶媒を変えて作製したフィルム中のSC結晶について述べている。キャスト溶媒の種類にかかわらず、作製されたフィルム中にはSC結晶の存在がX線回折測定から確認された。しかしながら、それらのフィルムの透明性や脆さ及びモルフォロジーに明らかに溶媒の影響が見られた。さらに示差熱走査熱量計による測定結果から、融点にも溶媒の影響が見られた。これらの実験結果から、SC結晶がつくるモルフォロジー形成は、溶液中でのPLLA鎖とPDLA鎖間及びPLLA鎖あるいはPDLA鎖と溶媒分子の間の相互作用のバランスによって異なると結論づけている。すなわち、ACNあるいはTHFをキャスト溶媒とした場合には、高分子間の相互作用が大きく、CHLの場合には高分子と溶媒分子間の相互作用が大きいとしている。

第5章「mix-PLA フィルムのモルフォロジー形成における溶媒効果-II. 異なる混合比のPDLAとPLLAの混合物について」では、フィルム作製時のPLLAとPDLAの混合比(PDLAの重量比： $X_D$ )を変えることによる、形成されるモルフォロジーの違いを検討している。DSC測定から、キャスト溶媒がACN及びTHFの場合には、 $X_D=0.1-0.4$ の領域において、SC結晶とホモ結晶が存在し、 $X_D$ が0.5に近づくにつれて、SC結晶の重量分率( $W_{cr1}$ )が増加する。一方、CHLの場合には両結晶は共存が見られず、 $X_D$ が0.2以下では、ホモ結晶のみで、0.3以上ではSC結晶のみが存在することを示した。また、これらの試料のSAXS測定から、ACN及びTHFの場合には $X_D$ が0.1以上で、CHLの場合には $X_D$ が0.3以上で、SC結晶による長周期が観測されたが、長さは、ACNやTHFキャスト溶媒の場合には、CHLの半分程度だったので、SC結晶は、小さく乱れた結晶と推定している。また、 $W_{cr1}$ とホモ結晶の重量分率( $W_{cr2}$ )の $X_D$ 依存性を理想的な結晶化と比較して、mix-PLA(ACN)とmix-PLA(THF)フィルムのモルフォロジーの形成は希薄溶液中で形成された微細な乱れたSC結晶が、結晶成長を阻害するが、mix-PLA(CHL)ではそのような影響を受けないため、より高い $W_{cr1}$ を示すということを示している。

第6章「PDLAとPLLAの等重量混合物から作製したmix-PLAフィルムの透明性とそのモルフォロジーの関係」では、mix-PLA(CHL)フィルム及びキャスト溶媒として1,4-ジオキサン(DOX)を用いて作製したmix-PLA(DOX)フィルムの透明性とフィルムに含まれる結晶量との関係について議論している。含有するSC結晶量がほぼ同量であるにもかかわらず、前者は透明で後者は白濁不透明なフィルムとなる。SAXS測定の結果から、フィルムに含まれるSC結晶が、前者ではラメラの周期性が認められるのに対し、後者では乱れた構造となることを明らかにし、フィルムの透明性はSC結晶の量に依存せず、結晶のサイズ、ラメラの平均厚み及びラメラの作る長周期の分布に反映される巨視的な構造に依存すると結論づけている。また、CHLから作製されるフィルムは高い耐熱性と透明性を有し、既存の汎用プラスチックの性能と遜色ないことが明らかとなった。

第7章「結論」では、本研究の成果を総括し、結論と今後への課題について述べている。

本論文は、バイオプラスチックの改質技術における手法のひとつであるSC化が有効であることを示しているとともに、そのモルフォロジー形成機構の解明及び解析手法について言及しており、これらの成果は、今後、他のバイオプラスチックの改質及び新規開発に基礎的知見を提供するものであると評価できる。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、またはその他の高度な専門的業務に従事するために必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって、本論文を博士(工学)の学位論文として合格と認める。

以上

平成26年2月13日